

Requested document:	JP2000223004 click here to view the pdf document
---------------------	--

DEVICE INCLUDING CARBON NANO-TUBE, DEVICE INCLUDING FIELD EMISSION STRUCTURE, AND ITS MANUFACTURE

Patent Number:

Publication date: 2000-08-11

Inventor(s): JIN SUNGHO; KOCHANSKI GREGORY PETER; ZHU WEI

Applicant(s): LUCENT TECHNOLOGIES INC

Requested Patent: ☐ [JP2000223004](#)

Application Number: JP20000015644 20000125

Priority Number(s): US19990236966 19990125

IPC Classification: H01J1/304; B81C1/00; H01J9/02; H01J23/06; H01J25/38; H01J29/04; H01J31/12

EC Classification: [H01J23/06](#), [H01J1/304](#), [H01J9/02B2](#), [H01J23/04](#), [Y01N4/00](#)Equivalents: AU6447399, ☐ [CA2294656](#), ☐ [EP1022764](#), ☐ [US6250984](#)**Abstract**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide adhesiveness and a stable structure, and to relatively facilitate manufacture, by projecting at least a part of nano-tubes from the surface of a composite material and setting average projection two times higher than the average diameter of the nano-tube in the composite material.

SOLUTION: Carbon nano-tubes 10 and conductive metal powder 12 are prepared, and are actually mixed as uniform as possible, and an obtained composite material is pressed into a green compact 14. An ingot is cut in parallel with an intended emitter surface, or a composite material layer is polished and removed from an ingot surface to expose many nano-tubes 16. A metal layer is removed with edges from the surface of the cut ingot 17 to provide many projecting nano-tubes 16. In this case, length of the projections is two times longer than an average diameter of the nano-tubes, and more preferably 10 times longer than the average diameter.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-223004
(P2000-223004A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特マコード [*] (参考)
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B
23/06		23/06	
25/38		25/38	

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-15644(P2000-15644)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(31) 優先権主張番号 09/236966

(32) 優先日 平成11年1月25日 (1999.1.25)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 59607/259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ
レイテッド

Lucent Technologies
Inc.

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー
600-700

(74) 代理人 100081053

弁理士 三俣 弘文

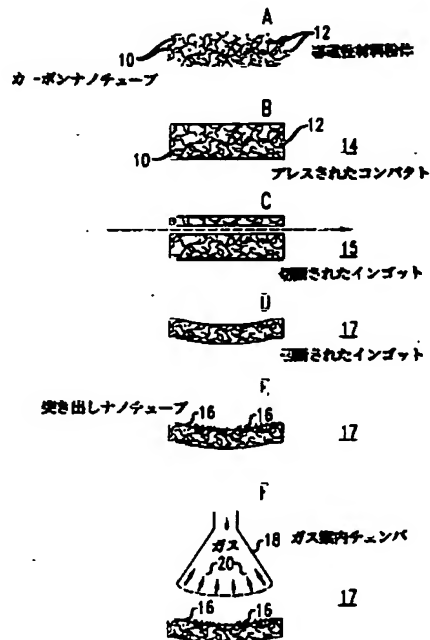
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを含むデバイスおよびフィールドエミッション構造を含むデバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単一方向に向けられたかなりの数のナノチューブ端部を好都合に提供する粘着性かつ安定なカーボンナノチューブフィールドエミッタ構造を比較的容易に製造するプロセスを提供する。

【解決手段】 ナノチューブは、支持ベース材料から突き出して、エミッション特性を改善する。得られるエミッタ構造は、マイクロ波真空管デバイスおよびフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを含む様々なデバイスに有用である。突き出しナノチューブエミッタ構造を得るために、本発明の一実施形態によれば、ナノチューブと金属パーティクルは、混合されてコンパクトに固められる。そして、コンパクトは、かなりの数のナノチューブ端部を露出するように切断される。金属層は、切断された面から選択的にエッチングされて、表面から突き出した露出したナノチューブを残す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のカーボンナノチューブを含む複合材料を含み、前記複数のナノチューブは、ナノチューブ間の少なくとも1つの接触および前記複合材料中に存在する導電性材料により電氣的に接続されているデバイスにおいて、

前記ナノチューブの少なくとも一部は、前記複合材料の表面から突き出しており、平均的突き出しは、前記複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも2倍であることを特徴とするデバイス。

【請求項2】 前記突き出しナノチューブは、折れた端部を含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項3】 前記デバイスは、エレクトロニクスフィールドエミッションデバイスであることを特徴とする請求項2記載のデバイス。

【請求項4】 前記複合材料は、前記ナノチューブが突き出す表面から少なくとも2 μ mの深さまで、少なくとも0.01体積%のナノチューブを含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項5】 前記複合材料は、前記ナノチューブが突き出す表面から少なくとも2mmの深さまで、少なくとも1体積%のナノチューブを含むことを特徴とする請求項4記載のデバイス。

【請求項6】 前記平均的突き出しは、前記複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも10倍であることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項7】 突き出し高さの平均的ばらつきは、望ましくは2の因数よりも小さいことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項8】 前記複合材料は、導電性材料を含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項9】 前記導電性材料は、Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W, V, Si, Ti, Sn, Al, Sb, In, BiおよびPbから選択された少なくとも1つの金属を含むことを特徴とする請求項8記載のデバイス。

【請求項10】 前記ナノチューブの突き出し部分は、実質的に同一方向に整列されていることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項11】 前記ナノチューブは、金属化された表面層を含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項12】 前記金属化された表面層は、ニッケル、銅、銀および金のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項11記載のデバイス。

【請求項13】 前記ナノチューブは、前記ナノチューブが突き出す表面の少なくとも0.01%であることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項14】 前記ナノチューブは、前記ナノチューブが突き出す表面の少なくとも1%であることを特徴とする請求項13記載のデバイス。

【請求項15】 前記ナノチューブが突き出す表面が、湾曲した曲面であることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項16】 前記複合材料がエミッタ構造の一部であり、前記デバイスが、前記複合材料の少なくとも一部の上に配置されたアパーチャードグリッドをさらに含み、前記グリッドはグリッド層および絶縁層を含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項17】 アレイ状エミッタ構造をさらに含み、前記アレイ状エミッタ構造は、複合材料を含むことを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項18】 フィールドエミッションディスプレイおよびマイクロ波真空管デバイスから選択されたものであることを特徴とする請求項1記載のデバイス。

【請求項19】 カソード導体層により支持されたカーボンナノチューブエミッタと、

前記エミッタの少なくとも一部の上に配置されたアパーチャードグリッドとを含み、前記グリッドは、少なくとも第1および第2のグリッド導体層を含み、前記第1のグリッド導体層は、第1の絶縁層により前記エミッタから分離されており、前記第1および第2のグリッド導体層は第2の絶縁層により分離されていることを特徴とするフィールドエミッション構造を含むデバイス。

【請求項20】 前記アパーチャードグリッドは、第3および第4のグリッド導体層をさらに含み、前記第3のグリッド導体層は、第3の絶縁層により前記第2のグリッド導体層から分離されており、前記第4のグリッド導体層は、第4の絶縁層により前記第3のグリッド導体層から分離されていることを特徴とする請求項19記載のデバイス。

【請求項21】 前記第1のグリッド導体層は、前記カソード導体層の上、平均最大孔寸法の0.05ないし10倍に等しい距離に配置されていることを特徴とする請求項20記載のデバイス。

【請求項22】 前記ナノチューブの少なくとも一部は、前記カソード導体層の表面から突き出しており、平均的突き出しは、複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも2倍であることを特徴とする請求項19記載のデバイス。

【請求項23】 前記カソード導体層は、前記ナノチューブが突き出す表面から少なくとも2 μ mの深さまで、少なくとも0.01体積%のナノチューブを含むことを特徴とする請求項22記載のデバイス。

【請求項24】 実質的にランダムに分散されたカーボンナノチューブおよびマトリクス材料を含む複合材料のインゴットを形成するステップと、
前記ナノチューブの少なくとも一部が、前記複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも2倍の平均突き出し距離まで前記インゴットの表面から突き出すように、前記複合材料のマトリクス材料構成要素をエッチン

グするステップとを含むフィールドエミッション構造を含むデバイスを製造するためのプロセス。

【請求項25】 前記マトリクス材料は、導電性材料であることを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項26】 前記インゴットを形成するステップは、カーボンナノチューブと導電性材料を含む粉体とを混合するステップと、コンパクトを焼結するステップとを含むことを特徴とする請求項25記載のプロセス。

【請求項27】 前記インゴットを形成するステップは、カーボンナノチューブを金属の固体ブロックと共に配置するステップと、溶けた金属およびナノチューブが相互に混合するように前記金属を溶解するステップと、前記金属を再凝固させるステップとを含むことを特徴とする請求項25記載のプロセス。

【請求項28】 前記エッチングステップに先立って、前記インゴットを切断するステップまたは研磨するステップから選択されたステップをさらに含むことを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項29】 前記エッチングステップに先立って、前記インゴットの切断または研磨された表面を成形するステップをさらに含むことを特徴とする請求項28記載のプロセス。

【請求項30】 前記突き出しナノチューブは、エッチングステップの後に、実質的に同一方向に整列されることを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項31】 前記エッチングされたインゴットは、前記ナノチューブが突き出す表面から少なくとも2 μ mの深さまで、少なくとも0.01体積%のナノチューブを含むことを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項32】 前記複合材料は、前記ナノチューブが突き出す表面から少なくとも2 μ mの深さまで、少なくとも1体積%のナノチューブを含むことを特徴とする請求項31記載のプロセス。

【請求項33】 前記平均突き出しは、複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも10倍であることを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項34】 前記導電性材料は、Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W, V, Si, Ti, Sn, Al, Sb, In, BiおよびPbから選択された少なくとも1つの金属を含むことを特徴とする請求項25記載のプロセス。

【請求項35】 前記ナノチューブが金属化された表面層を含むことを特徴とする請求項25記載のプロセス。

【請求項36】 前記金属化された表面層が、ニッケル、銅、銀および金のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項35記載のプロセス。

【請求項37】 前記ナノチューブが、前記ナノチューブが突き出す表面の少なくとも0.01%であることを特徴とする請求項24記載のプロセス。

【請求項38】 前記ナノチューブが、前記ナノチュー

ブが突き出す表面の少なくとも1%であることを特徴とする請求項37記載のプロセス。

【請求項39】 前記粉体が、1 μ mよりも小さい平均最小寸法を有することを特徴とする請求項26記載のプロセス。

【請求項40】 前記混合するステップが、混合、湿潤混合、および酸または塩基溶液中に粉体を溶かすことから選択されたプロセスを含むことを特徴とする請求項26記載のプロセス。

【請求項41】 混合物をコンパクト化するステップが、プレスするステップ、焼結するステップおよび溶解および再凝固するステップのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項26記載のプロセス。

【請求項42】 焼結が、導電性材料の融点の0.5ないし0.8倍の範囲にある温度で行われることを特徴とする請求項41記載のプロセス。

【請求項43】 それぞれがナノチューブぬれ性はんだでコートされた導電性金属パッドのアレイ状パターンを含む基板を準備するステップと、

液体およびカーボンナノチューブを含む混合物を前記金属パッド上に堆積させるステップと、

前記ナノチューブがはんだ中に部分的に浸されるように前記はんだを加熱するステップと、

前記ナノチューブの少なくとも一部が、複合材料中のナノチューブの平均直径の少なくとも2倍の平均突き出し距離まで前記はんだの表面から突き出すように、前記はんだ材料をエッチングするステップとを含むことを特徴とするアレイ状フィールドエミッション構造を含むデバイスを製造するためのプロセス。

【請求項44】 前記混合物中のナノチューブが実質的に金属化されていることを特徴とする請求項43記載のプロセス。

【請求項45】 前記混合物が液体キャリアおよびバイндаを含むことを特徴とする請求項43記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子フィールドエミッタに係り、特に、カーボンナノチューブを含むフィールドエミッタに関する。

【0002】

【従来の技術】電子フィールドエミッタは、マイクロ波増幅器およびフラットパネル、電界放射型ディスプレイを含む様々なアプリケーションに有用である。

【0003】電力増幅器のようなマイクロ波真空管デバイスは、通信、レーダ、電子戦争およびナビゲーションシステムを含む多くの現代的なマイクロ波システムの必須の構成部品である。半導体マイクロ波増幅器が利用可能であるが、これらは、ほとんどのマイクロ波システムにより必要とされる電力の能力を一般に欠く。マイクロ

波管増幅器は、対照的に、遙かに高い電力レベルにおけるマイクロ波エネルギーを提供する。管デバイスのより高いパワーレベルは、半導体におけるよりも真空中で電子がより高速で移動するという事実の結果である。より高速であることは、同じ移動時間でより大きな構造の使用を許容する。そして、より大きな構造は、より高いパワーレベルを許容する。

【0004】マイクロ波管デバイスは、典型的には、ビームが入力信号と相互作用する領域に電子ビームを導入することにより、そして変調された電子ビームから出力信号を取り出すことにより動作する。例えば、A.W. Scott, *Understanding Microwaves*, Ch. 12, John Wiley & Sons (1993) を参照のこと。マイクロ波管デバイスは、進行波管、グリッド管、クライストロン、交差界形増幅器およびジャイロトロンを含む。マイクロ波管デバイスのための通常の電子源は、典型的にタングステンカソード（陰極）から形成され、任意的にバリウム酸化物で被覆されたまたはトリウム酸化物と混合される熱電子放射陰極である。陰極は、平方センチメートル当たり、数アンペアの熱電子放射を生成するために、約1000℃の温度に加熱される。

【0005】熱電子陰極の必要な加熱は、多くの問題を生ずる。陰極の寿命は、バリウム酸化物のような陰極の主要な成分が、バリウムがなくなると、陰極（即ち、管）はもはや動作しないので、制限される。多くの進行波管（TWT）は、例えば、1年よりも短い動作寿命を有する。また、陰極を動作温度にまでする必要性は、数分間放出を遅らせることになり、これはほとんどの商業的な用途にとって受け入れることができない。さらに、高温の動作は、一般に、ファンの様な周辺の冷却システムを必要とし、したがって装置またはシステム全体のサイズを増大させる。したがって、そのような高温動作を必要としないマイクロ波管装置、例えば冷陰極デバイスを開発することが望まれている。

【0006】フィールドエミッタの別の用途は、薄型のマトリクスアドレス可能なフラットパネルディスプレイである。例えば、Semiconductor International, December 1991, p. 46, C.A. Spindt 等による *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 38, 2355 (1991)、I. Brodie および C.A. Spindt による *Advances in Electronics and Electron Physics*, P.W. Hawkes 編, Vol. 83, pp. 1 (1992)、J.A. Costellano による *Handbook of Display Technology*, Academic Press, 254 (1992)、および米国特許第4,940,916号、第5,129,850号、第5,138,237号および第5,283,500号を参照のこと。

【0007】多様な特性が、電界放射デバイスの陰極材料として、好都合であることが知られている。放射電流は、すぐ手に入る集積回路から得られる範囲のドライバ電圧で好都合に電圧制御可能である。典型的なデバイス

寸法（例えば、1μmのゲートカソード間隔）に対して、25V/μm以下の電界で電子放射するカソードが、典型的なCMOS回路にとって一般に望ましい。電子放射電流密度は、好都合に、フラットパネルディスプレイアプリケーションに対して1-10mA/cm²の範囲にあり、マイクロ波電力増幅器アプリケーションに対して>100mA/cm²の範囲にある。

【0008】電子放射特性は、1つのソースから別のソースに対して望ましくは再現性があり、非常に長い時間間隔（数万時間）において、望ましくは安定である。電子放射変動（雑音）は、デバイス性能を制限することを防止するように望ましくは十分に小さい。カソードは、イオン衝撃、残留ガスとの化学反応、極端な温度およびアーク発生のような真空雰囲気中における望ましくない減少に対して好都合に耐性がある。カソードの製造は、好都合に安価であり、例えば高結晶プロセスを必要とせず、多様な用途に適用可能である。

【0009】通常のフィールドエミッションカソード材料は、サブミクロンサイズのチップでMoのような金属またはSiのような半導体材料から典型的になる。これらの材料に対して有用な電子放出特性が示されてきたが、電子放出に必要とされる制御電圧は、それらの大きな仕事関数および比較的鈍い（即ち不十分に鋭い）チップのために、比較的高い（約100Vである）。

【0010】この高電圧動作は、イオン衝撃およびエミッタチップ上の表面拡散によるダメージを与える不安定性を増大させ、必要とされる電子放出電流密度を生成するために外部ソースから供給されるべき高い電力密度を必要とする。均一な鋭いチップを製造することは、特に大きな領域において、困難であり、単調でありかつ高価である。また、これらの材料を、例えばイオン衝撃、價格的に活性な種との反応および極端な温度のような典型的な動作環境の条件に対して抵抗力がないことが問題である。

【0011】炭素材料（ダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ）が、最近、潜在的に有用な電子フィールドエミッタとして表れてきた。ダイヤモンドは、その水素境界表面（hydrogen-terminated surfaces）上の負または低い電子親和力のために、利点を示すが、例えば約30mA/cm²を超える増大されたエミッション電流におけるダイヤモンドエミッタ中の電子放出の不均一性およびグラファイト化の傾向のために、技術的な進歩は幾分遅かった。

【0012】カーボンナノチューブは、高いアスペクト比（>1,000）および小さなチップ曲率半径（～5-50nm）を特徴とする。これらの幾何学的特性が、高い機械的強度および細管の化学的安定性と結合されて、カーボンナノチューブを電子フィールドエミッタとして魅力的にしている。例えば、ドイツ特許第4,405,768号、Rinzler 等による *Science*, Vol. 269,

1550 (1995)、De Heer等による Science, Vol. 270, 1179 (1995)、Saito 等による Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, L346 (1998)、Wang 等による Appl. Phys. Lett., Vol. 70, 3308 (1997)、Saito 等による Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, L1340 (1997)、および Wang 等による Appl. Phys. Lett., Vol. 72, 2912 (1998) を参照こと。

【0013】しかし、カーボンナノチューブは、典型的には、針のような粉体またはスパゲッティのような粉体の形で入手可能であり、これらは、フィールドエミッタデバイス構造に容易にまたは便利に収容されないものである。このランダムな構造のために、電子放出能力は、完全には利用されない。また、薄膜ナノチューブの導電性基板への接着は、ナノチューブ材料は通常ダングリングボンドおよび高エネルギーサイトがないので、問題を生じ、基板への化学的接合を困難にする。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】接着性がありかつ安定なカーボンナノチューブフィールドエミッタ構造の比較的容易な製造を可能にし、かなりの数のナノチューブ端部が単一の方向に向かって好都合に配列されるプロセスが望まれている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、所望の電子放出特性を提供するために、支持ベース部材からナノチューブが突き出ているカーボンナノチューブフィールドエミッタ構造を製造するための改良されたプロセスを提供する。得られるエミッタ構造は、マイクロ波真空管デバイスおよびフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを含む様々なデバイスにおいて有用である。

【0016】突き出したナノチューブエミッタ構造を得るために、本発明の一実施形態によれば（図2A-2F）、ナノチューブおよび例えば金属パーティクル（粒子）のような導電性材料が混合されてコンパクト中に固められて、そしてこのコンパクトは、かなりの数のナノチューブ端部を露出させるように切断される（図2Cを参照）。切断された表面から金属層が選択的にエッチングされて、表面から突き出す露出されたナノチューブを残す。突き出しの程度は、ナノチューブの平均直径の少なくとも2倍であり、望ましくはナノチューブの平均直径の少なくとも10倍である。また、ナノチューブを所望の方向に整列させることも可能である。

【0017】得られる構造は、いくつかの有利な特性を示す。第1に、ナノチューブの導電性表面からの突き出しは、切断ステップにより作られた鋭いエッジとの組合せで、改善されたフィールドエミッションを提供する。第2に、ナノチューブと金属を混合して混合物を形成し、この混合物を切断することにより、特にナノチューブが長くかつからみついている場合に、ナノチューブを金属表面に直接的に付けることを試みる技法に比べて、

より高い密度のナノチューブ端部を有する表面を得ることが可能である。

【0018】第3に、切断およびエッチングステップは、比較的均一の高さの突き出したナノチューブを提供する。この均一性は、電子放出に寄与するナノチューブの数を増大させ、より高いエミッション電流を作ることにより有利である。第4に、金属/ナノチューブ混合材料は、ナノチューブエミッタと下にある金属カソードとの間の比較的安定な電氣的かつ機械的な接触を提供する。この接触は、低い抵抗加熱でエミッタ表面への有効な電子移動を提供し、例えば温度変動および他のストレスにおいて、全体的なエミッタ構造の信頼性を改善する。また、これらの全ての利点は、様々な商業的な用途に容易に適合可能な簡単なプロセスにより得られる。

【0019】さらに、本発明は、そのようなナノチューブエミッタを利用する改良されたエミッションゲート構造を提供する。具体的には、ナノチューブ型冷陰極をマイクロ波真空管デバイスにおいて使用した場合、合理的なレベルで電子ビーム広がりを維持することが望ましく、本発明のゲート構造はビーム発散を減少させる。

【0020】図9において示されているように、交番するゲート導電体層（100A-100D）および絶縁体層（101A-101D）を有する多層アパーチャードグリッドが使用される。第1のグリッドは、負の電位において動作し、アパーチャ102のエッジ近くのカソード表面における電界を低減させて、アパーチャのエッジにあるナノチューブエミッタ103からの電子放出を抑制する。後続のグリッドは、典型的には、カソードに対して正の電圧を示す。

【0021】

【発明の実施の形態】ナノチューブエミッタ構造および製造方法。

効率のよいパワフルかつ信頼性のあるフィールドエミッタの設計および製造において、高い値の3つのパラメータが一般に考えられる。これらは、エミッタ密度、電界集中構造およびエミッター電極間の接触の安定性である。これらのパラメータの役割は以下の通りである。

【0022】高いエミッション電流密度は、望ましく、これはエミッタ表面上のナノチューブの密度を増大させることにより得ることができる。エミッタ表面上に高密度のカーボンナノチューブを提供することは比較的困難であった。これは、ある部分において、ナノチューブは、一般に、不均一な高さの緩く絡み合った針またはスパゲッティ型のワイヤの寄せ集めに似ており、ある部分において、導電性基板へのナノチューブの取り付けの問題のためである。

【0023】エレクトロンフィールドエミッションは、エミッタの幾何学的形状が小さく作られた場合、鋭いチップの近くの電界集中により、強化される。例えば1.3 nm程度のカーボンナノチューブの小さな直径は、有

効な電界集中構造を提供する。しかし、ナノチューブの端部が、特にそれらが新たに折られている場合、強化された電界集中および電子放出に対してもより小さな曲率半径を提供する。

【0024】実際、ナノチューブ先端からの電子放出は、側面からの電子放出よりも容易である。例えば、先端電子放出は遙かに低い電界レベルにおいて生じる。したがって、多くの数のナノチューブ端部を露出させたナノチューブフィールドエミッタ構造を形成することは好都合であり、ここで、端部はアノードを指す。しかし、ナノチューブ先端は、導電性材料に埋め込まれる場合、即ち先端を除いて材料により完全に取り囲まれる場合、所望の電界集中を提供しない。

【0025】例えば、カーボンナノチューブと金属マトリクスからなる混合体構造が使用される場合、ナノチューブは、所望の電界集中効果を有するために、少なくともほぼ先端の曲率半径の寸法だけ混合体構造の表面から好都合に突き出される。強化されたフィールドエミッションに対して、電界集中を増大させてかつより低い印加展開において有用なレベルの電子放出を電流エミッタに誘起するために、先端半径よりも遙かにナノチューブを突き出させることが有利である。

【0026】しかし、過剰な突き出しは、導電性マトリクスからナノチューブ端部への電氣的抵抗が増大する（即ち、電子供給の困難性が増大する）ために望ましくない。さらに、突き出しを長くすると、ナノチューブ長さに沿う例えば高抵抗領域のような構造欠陥を生じる可能性が高くなる。一般に、したがって、突き出しの長さは、 $10\mu\text{m}$ よりも短く、 $1\mu\text{m}$ よりも短いことがより好都合である。

【0027】突き出したナノチューブを有するナノチューブフィールドエミッタの別の重要な構造的特徴は、基板の表面からの先端の高さである。突き出しの不均一性は、電子放出に寄与するナノチューブ先端の数を増大させるために重要である。具体的には、最も高い突き出し先端による局所的な電界の遮蔽のために、フィールドエミッションに対する寄与は、最も高い先端により支配されて、その近傍の突き出しがより低い先端の寄与を減少させる。したがって、突き出しの平均的なばらつきは、好都合に、2の因数よりも小さい。

【0028】高い電流密度およびエレクトロンフィールドエミッションに加えて、カソード電極へのナノチューブエミッタの安定な電氣的かつ機械的な接触が望ましい。そのような安定な接触は、エミッタ表面に対して、効率的な電子移動を、低い抵抗加熱で提供し、例えば電子放出するナノチューブからの十分な熱消散を提供することにより、エミッタ構造の信頼性も改善する。これは、例えば雰囲気温度変動またはフィールドエミッタデバイスの反復的なオンオフ動作の間に関係する材料の熱膨張の不一致により引き起こされる不可避の反復的な

界面応力が存在する商業的アプリケーションにとって特に重要である。

【0029】これらの理由のために、本発明のナノチューブフィールドエミッタは、改善されたエミッタ密度、電子放出電流密度、電氣的接触および信頼性を提供する構造を有する。このエミッタ構造の製造は以下の通りである。

【0030】図1は、本発明の一実施形態によるバルクタイプナノチューブフィールドエミッタ構造の製造ステップを示すブロック図であり、図2A-2Fは、そのようなステップを示す。図1のブロックAおよび図2Aに示されているように、フィールドエミッタ構造を製造する第1のステップは、カーボンナノチューブ10および導電性金属粉体12を準備し、実際的に可能な限り均一にこの2つを混合する。以下に説明するように、導電性材料は、固められた後に、 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ よりも小さい抵抗率を示し、望ましくは $1\Omega\cdot\text{cm}$ よりも小さい抵抗率を示す。

【0031】カーボンナノチューブは、典型的には、絡み合ったスバゲッティまたは針に似た高いアスペクト比の繊維の形である。カーボンナノチューブは、アーク放電、化学的気相成長法およびレーザアブレーションを含む多数の異なる合成技術により準備される。シングルウォールナノチューブは、1ないし5nm程度の典型的な直径を有し、しばしば束の形になる。マルチウォールナノチューブは、多くの同心グラファイト円筒を含み、10ないし50nm程度の典型的な直径を有する。両方のタイプについてのアスペクト比は、典型的には100ないし10,000であり、両方のタイプは、電子電界放射にとって有用な鋭い電界集中先端を有する傾向にある。

【0032】導電性セラミックスまたは導電性ポリマーを使用することが可能であるが、適切な導電性材料は、様々な工業的に入手可能な金属または合金粉体を含む。一般に小さな寸法のナノチューブとの有効な混合のために、極めて微細な金属粉体が望ましく、平均直径または平均の最小直径が約 $1\mu\text{m}$ よりも小さく、望ましくは $0.2\mu\text{m}$ よりも小さいものである。

【0033】金属および合金のサブミクロンパーティクルは、酸化しやすくかつ時々自燃性であるので、そのような極細のパーティクルの取り扱いには、例えば不活性雰囲気（例えば、アルゴンまたはヘリウムガス）または還元性の環境（例えば水素）を使用することにより注意が払われなければならない。貴金属、例えばAu, Ag, Pd, Ptまたはそれらの合金は、そのような酸化の問題を受けにくい。

【0034】注意深く取り扱われる場合、Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W, V, Si, Tiおよびそれらの合金のような非貴金属を含む粉体を使用することができる。低い温度処理を許容するために、Sn, Al, S

b, In, Bi, Pbおよびそれらの合金のような低融点金属またはSn-Bi, Sn-In, Sn-Ag, Sn-Sb, Au-Snのような通常の低融点はんだを使用することができる。

【0035】Y-Ba-Cu-Oまたは所定のタイプのフェライトのような固めた後に上述した電気的導電性を示す金属のようなセラミックスの粉体を、ナノチューブセラミック混合体が、受け入れることができる機械的完全さでボディに焼結されることが可能である限り使用することができる。ここで使用されるように、金属粉体の用語は、金属に似たセラミックスまたは金属とそのようなセラミック粉体の混合物を含むことが意図されている。

【0036】そのような導電性金属マトリックスの使用は、電気的かつ熱的な移動が比較的容易であるために有利であるが、非導電性マトリックスの使用も可能である。具体的には、ナノチューブの体積比が数%よりも大きい場合、カソード電極ベースと電子放出しているナノチューブ先端との間および/または絡まったナノチューブの間に実質的な物理的かつ電気的な接触が存在することが可能であり、そのような接触は十分な電子移動を許容する。したがって、導電性が、ナノチューブ自体および/または導電性マトリックスの存在により与えられることが可能である。

【0037】ナノチューブと金属粉体の混合は、例えばかき回しまたはボールミリングのようなドライプロセスにより、または蒸発性の液体（例えば、アルコール、アセトン、水）を含む、任意的に粘度制御および混合の改善のためのバインダを追加した粉体混合スラリーの形成のようなウェットプロセスにより行われる。

【0038】ナノチューブと金属粉体を混合する際に直面する1つの困難なことは、物理的な寸法の不一致である。ナノチューブ粉体は、極めて微細（例えば直径5-50nm）であり、大きな表面積を有する。しかし、工業的に利用可能な金属粉体は、200ないし1000nmの範囲の直径を有する傾向にあり、ナノチューブ直径よりも1桁大きい。これらの2つの材料を単純に混合することは、しばしば不均一な混合の結果となる。

【0039】この問題に対する解決策は、金属粉体を酸溶液（すなわちベース溶液）に溶かす、例えばCuを塩酸、硫酸または硝酸に溶かす、または金属塩を水または溶剤、例えばCuCl₂, CuSO₄, またはAgNO₃の溶液に溶かし、そしてナノチューブ粉体集合を溶液に浸すことである。ナノチューブ集合内の毛管現象反応は、低粘度溶液を吸い込み、ナノスケール混合を提供し、ナノチューブ集合の網の中での金属含有溶液のより均一な分布を提供する。

【0040】そして、得られた混合物は、還元性雰囲気、例えば水素を含む雰囲気またはアルゴンのような不活性ガス雰囲気中で乾燥および焼結されて、金属塩を金

属材料に変換する。得られる合金が所望の機械的、熱的および電気的特性を示すように、少なくとも2つの金属塩の混合物を使用することができる。

【0041】典型的には、導電性材料の融点は、エミッタのハイパワー動作において、不注意な熔融または軟化、または再結晶劣化に対する安定性を提供するために、少なくとも150℃、好ましくは少なくとも200℃、より好ましくは少なくとも300℃である。しかし、比較的容易な焼結または熔融処理を位置するために、融点は、好ましくは1100℃以下、より好ましくは700℃以下である。

【0042】良好な機械的かつ電気的な接触を得るために、金属合金は、インジウム、ビスマスまたは鉛のようなナノチューブ濡れ性元素または適切なガス環境下で使用されるTi, Mo, V, W, Si, Cr, Fe, Nb, TaおよびHfのようなカーバイト形成元素を含むことが好ましい。ここで使用されているように、ナノチューブ濡れ性元素は、インタフェースを形成しかつ高い接触角で結塊（balling）を示すことなしにナノチューブに接着する能力を有する元素を指す。

【0043】望ましい強度および融点（300ないし700℃）のナノチューブ濡れ性合金を作るナノチューブフィールドエミッタ製造のために適した合金塩溶液は、塩化銅、塩化インジウムおよび塩化銀の混合水溶液である。ナノチューブ粉体集合は、この混合塩溶液に浸され、乾燥され、プレスされ、加熱されて、塩を分解しかつ、焼結または溶かすことによりCu-Ag-In合金に固めて、複合材料を形成する。

【0044】粗い金属パーティクル（粒子）とナノチューブとの比較的均一な混合を提供するための別のアプローチは、所望の金属成分の酸化物または他のセラミックの形の極細のナノスケール（直径5ないし50nm）の粉体を使用することである。そのようなナノサイズの酸化物粒子は、一般に安定で、自然性でなくかつより入手しやすい。混合の後に、材料は、一般にコンパクト中にプレスされて、焼結されて、セラミックを対応する金属または合金に変換する。均一性を得る別のアプローチは、ナノチューブと強い化学的濡れ性を示す元素を使用することである。ナノチューブ金属粉体複合物を金属成分の融点まで加熱することにより、ナノチューブウェット溶解物は、ナノチューブの間の空いた空間に実質的に入り込む。

【0045】図2Bに示された図1中の次のステップ（ブロックB）は、複合材料をグリーンコンパクト14にプレスする。このステップは、使用される特定の材料に依存して任意的である。プレスは、後続の焼結プロセスにおいて金属表面を酸化させあるいはナノチューブ表面にダメージを与える可能性のある空気または酸素のトラッピングを防止するために、不活性または還元性ガス雰囲気中で望ましくは行われる。

【0046】使用される金属粉体が、Ag, AuまたはSnの場合のように比較的柔らかくかつ延性がある場合、焼結またはさらなる処理なしに使用されるべき十分な機械的インテグリティ (integrity) をプレスされたコンパクトが示すように、コールドウェルディングが金属粒子間で起こることが可能である。コンパクト14の焼結プロセスは、一般に、コンパクト14の機械的な統合およびインテグリティを改善するために、典型的には約0.5-0.8 Tm (Tmは、コンパクト14の金属部分の絶対温度での融点である) で行われて、ここでインゴットと呼ばれるものを形成する。

【0047】焼結プロセスの代わりに、プレスされたコンパクト14をインゴットに固めるために、溶解および凝固を行うことが可能である。そのような場合において、密度の相違によりナノチューブが溶解した金属から分離することを防止するために、金属は、前述したようにナノチューブと適切に濡れるように選択されるべきである。

【0048】本発明の製造プロセスは、望ましい場合、ナノチューブの比較的大きな体積部分を金属マトリクスに含めることを許容する。ナノチューブの体積は、典型的には、ナノチューブがそれから突き出した表面から少なくとも2 μm の深さまで、少なくとも0.01体積%、好ましくは少なくとも1体積%である。望ましい電界集中を提供するために、突き出したナノチューブの密度は、典型的には50体積%以下、好ましくは30体積%以下である。

【0049】図2Cに示された図1のブロックCのステップは、意図されたエミッタ表面に対して平行にインゴットを切断し、またはインゴット表面から複合材料の層を研磨除去して、より多くの数のナノチューブを露出させる。カーボンナノチューブは、長い絡み合った形を示す傾向にあり、切断または研磨は、強化されたフィールドエミッションに望ましい切断されたインゴット15におけるより多くの数の折られたナノチューブ断面、即ち折られた端部を作る。

【0050】折られた端部は、図2Cに示されているように、もともと内部の長いナノチューブの一部であった露出された先端である。切断されたプロセスは、露出されたナノチューブ先端を全て比較的均一な高さにする。露出されたナノチューブ先端は、後続の処理により突き出される。この比較的均一な高さは、前述したように、寄与するナノチューブの数を増大させるために望ましい。

【0051】図2Dに示されている図1のブロックDにおいて、切断されたインゴット17は、非平滑構造が望まれる場合、所望のカソード構造への任意的成形の対象となる。例えば、実質的に平滑な切断表面を有する切断されたインゴット17は、湾曲表面を示すように再成形することができ、有効放射面積を増大させかつ放射され

る電子ビームを部分的に集中させることができる。電氣的接続または機械的固定目的のために側面のたるみまたはネジ孔を追加することもできる。ナノチューブ金属複合物の延性に依存して、そのような成形動作のために、コールドスタンピング、プレス鍛造、ホット鍛造、マシニングまたはグラインディングプロセスを使用することができる。

【0052】図2Eに示されている図1のブロックEのステップは、ナノチューブにほとんど影響を有しない技法により、インゴット17の表面から金属層をエッチ除去し、多数の突き出したナノチューブ16を提供する。典型的には、酸化物のような化学物質が使用される。改善された制御のために、エレクトロポリッシングを使用することもできる。代替的に、複合物中の金属が比較的高い蒸気圧を有する場合、例えば表面加熱または融解により金属成分の表面蒸発が、ナノチューブ16の露出を行うこともできる。

【0053】電界集中目的のために、先端の突き出しは、典型的には少なくともほぼナノチューブの平均直径であり、ナノチューブ側面からの追加的な電子放射を利用するためには、突き出しの長さは、平均ナノチューブ直径の少なくとも2倍が好ましく、平均直径の少なくとも10倍がより好ましい。複合物構造中の露出されたナノチューブは、エッチされたエミッタ表面の表面積の少なくとも0.01%、好ましくは少なくとも1%である。

【0054】ナノチューブの突き出し部分は、任意的に、それらの長さがほぼ上を向く、例えばアノードを向くように、実質的に同一方向に整列される。図1のブロックFおよび図2Fを参照のこと。例えば、上面近くの金属層が僅かに溶解するように、穴の空いた端部表面を複合物インゴット17に向けて、ファネル状ガス案内チューンバ18を通して加熱されたアルゴンガスのような熱いガスを緩やかに吹き下ろすことも可能である。

【0055】そして、ガス20の流れ方向が、例えば強い真空吸引により反転されて、突き出したナノチューブ16がガス流の方向に沿って整列し、解けた表面金属層が、整列されたナノチューブに固着するように再固化する。例えば、レーザ加熱、赤外線加熱またはファネル端面の抵抗加熱のような表面溶解の他の技術および他の整列技術を使用することも可能である。

【0056】例えば、再固化の前にナノチューブに沿って静電的に電界を印加することも可能である。実質的に同一方向に整列されることは、ナノチューブが突き出す表面上の点における支持面に対して垂直な線からのナノチューブの長軸の平均的な差が、45°よりも小さいことを意味する。これは、例えば高解像度電子走査顕微鏡を使用して判定される。

【0057】図1のブロックGのステップは、ナノチューブが突き出したエミッタボディをフィールドエミッテ

ィングデバイスに組み立てる。これは、ゲート構造、アノード、ディスプレイデバイスのための蛍光面、電子ビーム集中、案内または加速部品、真空および構造的安定性を提供しかつ維持するための様々な部品、並びに以下に詳細に説明されるように、電気的接続および熱的管理のための部品のようなこの技術分野において知られている他の構成部品を収容することにより行われる。

【0058】図1および図2A-2Fに示された実施形態に対する1つの代替的实施形態として、カーボンナノチューブ表面に実質的にぬれる材料（例えば、In、PbまたはBiまたは適切な酸化雰囲気下でのこれらの合金、または上記したようなカーバイド形成材料）が使用される場合、図3A-3Dに示されているように、より単純な溶解浸透技法により複合物インゴットを形成することが可能である。

【0059】この代替的アプローチにおいて、カーボンナノチューブの絡まり即ち粉体30は、溶けた金属の毛管現象浸透のために好都合に緩やかに詰められており、るつぼ32の底に位置する。ナノチューブと実質的にぬれる金属のブロック34は、図3Aに示されているように、ナノチューブ集合30の上に置かれる。そして、金属34は、溶けた金属がナノチューブ集合に実質的に浸透するように（図3Bを参照のこと）、不活性または還元性雰囲気の中で溶解される。

【0060】溶解浸透および凝固が完了した後、得られたインゴット38は、るつぼから取り除かれて、上下逆にされて、図3Cに示されているように、より多くの数のナノチューブが露出されるように、切断または削り取られる。切断の後に、表面金属層は、前述したようにエッチ除去されて、切断されたインゴット39の表面上に突き出したナノチューブ40を提供する。

【0061】通常のはんだを含む様々な溶けた金属によるぬれを促進するために、ナノチューブ上に金属化された表面層を提供することもできる。例えば、無電界メッキ、例えばナノチューブ粉体をメッキ層中で連続的にかき混ぜかき回す回転させて、メッキ電極と反復的に接触させる電気メッキ、流動性にされた別途炉中での蒸発、物理的気相成長または化学的気相成長のような技法を使用して、Ni、Cu、AgまたはAuのような金属でナノチューブ表面をメッキすることが可能である。

【0062】コートされた金属の厚さは、典型的には、少なくとも5nmであり、好ましくは少なくとも20nmである。金属化されたナノチューブは、代替的なより簡単な製造を可能にする。例えば、追加的な金属を収容する必要なしに、大量の金属化されたナノチューブをコンパクト化および溶解する。

【0063】図1-3に示されたタイプのバルクエミッタ構造は、マイクロ波増幅器のようなポイントソースエレクトロンエミッタデバイスにとって有用であるが、全てのアプリケーションに適してはいない。特に、x-y

マトリクスアドレス可能なフィールドエミッションディスプレイのようなデバイスに対して、x-yマトリクスアレイの形式で多数のエミッタが必要とされ、異なる製造アプローチがしたがって使用される。

【0064】図4のブロック図および図5A-5Dは、薄膜アレイエミッタに適した本発明による製造プロセスを示す。図4のブロックAおよび図5Aに示されたステップは、好都合に断片化されたナノチューブ50を提供する。裸のナノチューブを使用することが可能であるが、前述したように製造された金属化されたナノチューブが、その改善されたぬれ性のために好都合である。

【0065】図4のブロックBおよび図5Bに示されたステップは、アルコール、アセトンまたは水のような液体キャリア52とナノチューブ50を混合して、エマルジョンまたはスラリーを形成する。基板の改善されたぬれのための混合物の粘度を増大させるために、かつ比較的均一な厚さでコートするために、1つまたは2つ以上のバインダが任意的に追加される。例えば、1-30体積%のポリビニルアルコール（PVA）である。バインダは、有機または無機にかかわらず、例えば加熱または気化による分解により、後の除去が可能でなければならない。

【0066】図4のブロックCおよび図5Cに示されたステップは、パターン化されたエミッタのアレイを有する冷陰極基板を提供する。基板54は、一般に、シリコンウェハまたはフラットな研磨された金属、セラミックまたはガラス板である。リソグラフィによりパターン化されたアレイ中の各エミッタの面積は、例えば、フラットパネルディスプレイ用途については、100×100μmである。

【0067】基板54の各エミッタ領域（即ち、ディスプレイデバイスの場合のピクセル）は、電気的接続のための電気的に導電性の金属パッドでコートされており、適切な技法により、ナノチューブぬれ性ははんだ56の薄い均一な層で追加的にコートされている。はんだ金属層の厚さは、典型的には、少なくとも1μmであり、好ましくは少なくとも10μmであり、後続の表面エッチングにおける取り扱いを容易にしている。

【0068】図4のブロックDおよび図5Cに示された次のステップは、スプレーコーティング、スピンコーティングまたはドクターブレードコーティングのような技法により、パターン化されたはんだ領域56上にナノチューブを含むエマルジョンまたはスラリー58を堆積することである。コーティングのパターン化は、例えばパターン化されたマスクの使用のような通常の方法により行われる。図4のブロックEおよび図5Dに示されているように、コートされたナノチューブは、溶剤が乾燥した後かつもし該当する場合はバインダ材料が燃焼された後に、はんだを溶かすことにより、下にあるはんだ領域56に接着される。

【0069】ナノチューブぬれ性ははんだの使用および／または金属化されたナノチューブの使用によりぬれ性が提供されるので、ナノチューブ58は、溶けたはんだに部分的に沈み、金属が固体化した後に適切な接着および電気的接触を形成することになる。はんだ層上に接着されなかった過剰なナノチューブ粒子は、ブラシ除去されまたは真空除去され、またはエミッタ構造の上面の研磨により除去される。代替的に、ナノチューブ含有エマルジョンまたはスラリーが、金属粒子を含み、はんだ領域56の溶解による接着を促進することが可能である。

【0070】図4のブロックFおよび図5Dに示された次のステップは、前述したように作られた配列されたエミッタ構造の表面から突き出したナノチューブ60を提供することである。ナノチューブの突き出し高さは、少なくともナノチューブ直径の10倍であり、好ましくは少なくとも100nmである。突き出したナノチューブの密度は、エミッタ構造の表面の領域の少なくとも0.01%、好ましくは少なくとも0.1%、より好ましくは少なくとも1%である。

【0071】図4のブロックGに示された最終ステップは、この技術分野において知られているように、グリッド、アノード、ディスプレイのための蛍光体、および電気的、真空関連および構造的部品を含む他の構成部品を収容することにより、アレイエミッタ構造をフィールドエミッションデバイスに組み立てることである。

【0072】ナノチューブエミッタ構造を含むデバイス、前述したように形成されたエミッタ構造は、マイクロ波真空管デバイスおよびフラットパネルフィールドエミッションデバイスを含む様々なデバイスにとって有用である。低い印加電圧における十分な電子放出が、典型的には、放出源に近接した（典型的には、約1-10μmの距離）加速ゲート電極の存在により達成されるので、構造の能力を強化するために、エミッタ構造中に多数のゲート孔を有することが好都合である。具体的には、多数のゲート孔を有するファインスケールの、ミクロンサイズのゲート構造が、高いエミッション効率を得るために有利である。

【0073】したがって、本発明の一実施形態においては、グリッド構造は、ここに示されたナノチューブエミッタ構造の前方に形成される。グリッドは、電子放出カソードとアノードとの間に配置された導電性要素である。これは、カソードから分離されているが、電子放出を励起するためにナノチューブエミッタに十分に近く、典型的には、電子放出するナノチューブ先端の10μm以内である。この近い間隔は、エミッタ先端が比較的均一な高さを有する場合にのみ可能である。前述したように、本発明の製造プロセスは、そのような均一性を示すナノチューブ先端を提供する。

【0074】グリッドは、一般に、酸化アルミまたは二酸化珪素のような電気的絶縁層によりカソードから分離

されている。好都合なことに、本発明におけるグリッド構造は、多数の孔を有する、例えば薄膜または薄いホイールのような電気的に導電性の層を含む。各孔の中で、電界がカソードとグリッドとの間に印加されたとき、多数のナノチューブが電子を放出する。

【0075】グリッド孔の寸法は、典型的には、平均最大寸法（例えば、直径）で0.05-100μmの範囲であり、好ましくは少なくとも0.1μmであり、製造を容易にするためにより好ましくは少なくとも0.2μmである。平均的最大寸法は、好ましくは20μmよりも大きくなく、より好ましくは、グリッド孔の密度を増大させかつ電子放出を生じるために必要な電圧を低減するために、5μmよりも大きくない。円形の孔が、有利であり、これらは、比較的低い垂直モーメントスピードを有する望ましい平行な電子ビームを提供する。

【0076】グリッド導体の厚さは典型的には、0.05-100μmの範囲にあり、好ましくは0.05-10μmである。グリッド導体材料は、典型的には、Cu, Cr, Ni, Nb, Mo, Wまたはこれらの合金のような金属から選択されるが、酸化物窒化物およびカーバイトのような導電性セラミック材料の使用も可能である。孔を開けられたグリッド構造は、典型的には、通常の薄膜体積およびフォトリソグラフィのエッチングにより準備される。

【0077】好都合なことに、グリッドは、米国特許第5,681,196号および第5,698,934号に開示されたような高密度孔あきゲート構造である。非常に微細かつ高密度のナノチューブエミッタと高密度ゲート孔構造との組合せは、特に有利である。そのような高密度ゲート孔構造は、ミクロンまたはサブミクロンサイズの粒子マスクを使用することにより便利に形成される。

【0078】具体的には、ナノチューブエミッタ構造の形成の後に、最大寸法が、5μmよりも小さく、好ましくは1μmよりも小さい金属、セラミックまたはプラスチック粒子のマスク粒子が、例えばスプレーまたはスプリンクラー散布によりエミッタ表面に加えられる。SiO₂のような誘電性フィルム層またはガラスが、蒸着またはスパッタリングによりマスクパーティクルの上に堆積される。

【0079】CuまたはCrのような導電性層が、誘電体層の上に堆積される。シャドー効果のために、各マスクパーティクルの下にあるエミッタ領域は、誘電性フィルムを有しない。そして、マスクパーティクルは、簡単にブラシ除去されまたは吹き飛ばされて、高密度の孔を有するゲート電極が残される。図6は、そのようなパーティクルマスク技法を示す。

【0080】マスクパーティクル70が、突き出したナノチューブエミッタ71の上に配置される。絶縁層73およびグリッド導電体層74の基板76上の導電体75

への堆積により、マスクパーティクル70はナノチューブエミッタ71の部分をブロックする。マスクパーティクル70が除去されたとき、ナノチューブ71は、得られる孔を通して露出される。得られる構造は、デバイス中に含まれることができる。

【0081】図7は、典型的なマイクロ波真空管デバイス、ここでは進行波管(TWT)の概略断面図である。管デバイスは、空の管80、電子銃81の形の電子源、マイクロ波入力信号を導入するための入力ウィンドウ82、電子が入力信号と相互作用する相互作用構造83および電子から引き出されたマイクロ波電力が管から取り出されるマイクロ波出力ウィンドウ84を含む。

【0082】TWTの場合において、他の構成部品は、相互作用構造83を通して電子ビームを集中させるための図示しないフォーカシング磁石、出力マイクロ波電力が生成された後に電子ビームを集めるコレクタ85、および出力の不一致から管に反射して戻されたマイクロ波電力を吸収するための図示しない内部減衰機を含む。TWTについて、相互作用領域83は、典型的には、広帯域用途に対して導電性螺旋であり、高電力用途に対して結合キャビティ領域である。

【0083】電子銃81は、電子ビームが銃を離れた後に、望ましい軌道を流れるように、電子ビームを生成し、加速しかつ集中させる電子源である。図8は、電子の放出を誘起するための1つまたは2つ以上のグリッド91、電子をビームに集中させるためのフォーカシング電極92およびビーム94を相互作用構造83にさらに導くためのアパーチャードアノード93からなる通常の電子銃を示す。TWTアプリケーションのために、比較的低電圧かつ高電流密度の長い薄い電子ビームが有利である。電子銃は、プレナーアノードに面したプレナーカソードからピアス銃、円錐二極電極、同心円または球面キャップカソードのようなより精巧な設計までの構造に及ぶ。例えば、A.W. Scott, *supra* を参照のこと。

【0084】図7および8に示されたデバイスの動作において、電子ビーム94は、カソード90から、グリッド91およびアノード93に印加された高電圧により加速される。そして、電子ビームは、ビーム94が電子として増幅されて信号が相互作用構造83を通過して共に進行するように、マイクロ波入力信号と相互作用する相互作用構造83に打ち込まれる。電子は、相互作用構造83上でマイクロ波信号と同じ速度で好都合に進行する。入力信号の電力は、電子ビーム94を変調し、変調された電子ビーム94は、出力84に入力信号の増幅された形を生成する。

【0085】カソード90およびグリッド91は、図6のTWTにおける電子ビームに対する電子の源である。カソードは、好都合に、以下の特性および能力を有する。(1)加熱または衝撃のような外的励起を必要とすることなしに、電子を放出することができる表面を示

す。(2)高い電流密度を供給する。(3)その電子放出が実質的に弱められずに継続する長い動作寿命を有する。(4)電子モーメントにおける小さな広がりに伴う狭いビームの生成を許容する。(5)カソードでのまたはその近傍での変調された電子ビームの生成を許容する。

【0086】通常の熱イオンカソードと対称的に、突き出したナノチューブエミッタを含む冷陰極は、これらの特性を示す。具体的には、ナノチューブ型冷陰極は、電界が印加されたときに、速い室温放出が可能である。これらは、グリッドにより直接的に行われるビーム変調の場合と同様に、数ミクロンの距離において変調された電子ビームの生成を許容し、短縮された相互作用領域の使用を可能にし、より軽量でよりコンパクトなデバイスをもたらす。

【0087】マイクロ波真空管デバイスにおいて、ナノチューブ型冷陰極を使用する場合、電子ビームを合理的なレベル内の広がり維持することは望ましい。電子は、陰極表面から、非ゼロの速度でかつ表面の垂直に対して様々な角度で出現する。したがって、電界放出された電子は、電子ビーム軌道の方向に、モーメント値の分布を有する。これらの効果、即ちランダムな電子放出、カソードからアノードへのパスに対して垂直な望ましくないモーメントおよび顕微鏡スケールにおける電子軌道の結果としての公差は、全て、ショットノイズおよび収束性ビームが到達する可能性のある最小直径を増大させることによりマイクロ波増幅器の性能を低下させる。

【0088】したがって、電子ビームがほぼ平行でない場合、グリッド中の異なる孔からの電子ビームが融合することを禁止することが望ましい。具体的には、ビームが融合する一方個別に発散している場合、結果としてのビームの位相空間密度は低下することになる。これは、いずれの所定の点においても、電子は、様々な異なるモーメントと共に発見されるからである。

【0089】静電的レンズを孔中に作ることで、各孔からの発散角を低減することができる。しかし、リュウヴィルの定理は、レンズが垂直のモーメントスピードを低減することができる範囲を制限する。放出領域がレンズ孔に等しい場合、実質的な改善は得られない。放出領域がレンズ孔よりも小さい場合、レンズの半径に対する放出領域の半径の比で、適切なレンズ設計により垂直モーメント分布を低減することができる。

【0090】したがって、各孔の中心近くの小さなスポット、即ちせいぜい孔の面積の70%、好ましくはせいぜい50%のみからの放出を許容することが望ましい。特定の放出孔に対して、孔領域よりも小さい小さな領域のみが導電性であるように、基板をパターン化することにより放出を制御することができる。例えば、孔の中心を除くナノチューブエミッタ上に非放出上層を体積することにより、放出孔内の中心領域のみが活性化されかつ

電子を放出するように、ナノチューブ合体プロセスを制御することにより放出を制御することも可能である。

【0091】本発明は、発散角を低減するための改良された技法を提供する。本発明によれば、多層アパーチャードグリッドが使用され、第1のグリッドは負の電位で動作する。第1のグリッドは、その平均最大孔寸法（例えば、円形孔の場合直径）の典型的には0.05ないし10倍カソードの上にあり、好ましくは0.3ないし2倍である。典型的には、孔は円形であり、0.05ないし100 μ mの直径を有し、好ましくは少なくとも0.1 μ mであり、より好ましくは少なくとも0.2 μ mである。

【0092】この第1のグリッドは、孔の端部近くのカソード表面における電界を低減し、これにより端部からの放出を優先的に抑制する。後続のグリッドは、典型的には、カソードに対して正の電圧を示す。多層グリッド構造は、少なくとも2層を有し、好ましくは図9に示されているように少なくとも4層のグリッド導体を有する。グリッド導体100A、100B、100C、100Dは、絶縁体101A、101B、101C、101Dにより分離されており、整列された孔102を定義する。

【0093】各孔102内に配置されたナノチューブエミッタ103は、基板105上に配置されたカソード導体104により支持されている。グリッド導体100A-100Dは、電子ビームが進行中に集中されることを可能にする。エミッタ（100A）に最も近い第1のグリッド層は、一般に、負にバイアスされており、グリッド孔102の端部近くのフィールドエミッションの抑制により、垂直のモーメントを低減させる。

【0094】第1のグリッド上の負のバイアスは、表面の垂直に対してより平行に近いモーメントを有するものに発散する電子ビームを集中させる。アノードに印加される電界が、負に荷電されたグリッドの存在がある場合にも放出を強制するに十分に大きい場合、単一のグリッドが同様に有用な特性を提供する。しかし、複数のグリッドは、アノード上の必要な電圧を低減することに有利であり、より良好に平衡化された電子ビームを提供することに有利である。

【0095】多層グリッド構造は、通常の薄膜堆積およびホトリソグラフィ技法により形成される。図9のグリッド構造は、図10および11に示されているように、前述したパーティクルマスク技法により形成することもできる。グリッド導体層100A-100Dの厚さは、典型的には、0.05ないし100 μ mの範囲にあり、好ましくは0.1ないし10 μ mの範囲にある。グリッド導体層は、一般に、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、Wのような金属またはこれらの合金から選択されるが、酸化物、窒化物およびカーバイトのような導電性セラミックの使用も可能である。絶縁体層101A-101D

は、典型的にはシリカまたはガラスのような材料から形成される。

【0096】図10において、マスクパーティクル106は、典型的には、フェロ磁性（例えば、Fe、Ni、Coまたはこれらの合金）である。望ましいパーティクルサイズは、典型的には平均直径で0.1-20 μ mの範囲である。例えばナノチューブエミッタ構造上へのスプリングラ散布によるパーティクルの配置において、垂直方向の磁界が印加される。これは、フェロ磁性パーティクル106に、少なくとも2個のパーティクルを含む垂直方向に長い球のチェーンを形成させる。

【0097】いくつかの球のチェーンは、他のものよりもより多くのパーティクルを有する可能性があるが、これは、多層グリッド構造を堆積させるプロセスに影響を与えない。多層スタックへの絶縁スペーサ膜（101A-101D）およびグリッド導体膜（100A-100D）の交番的堆積の後に、例えば、永久磁石を使用して磁氣的に引っ張ることによりまたは化学的エッチングにより、フェロ磁性パーティクル106が除去される。

【0098】代替的なパーティクルマスクアプローチが、図11に概略的に示されている。この代替のアプローチにおいて、引き延ばされた即ち偏長のフェロ磁性パーティクル107は、それらが基板105、導電体層104およびナノチューブエミッタ103上への多層グリッド構造（100A-100Dおよび101A-101D）の堆積中に、マスクパーティクルとして働くように垂直に起立するように、垂直の磁界の存在下で散布される。そして、パーティクルマスクは前述したように除去される。

【0099】引き延ばされたマスクパーティクル107は、典型的には、0.1-20 μ mの範囲の平均軸最大寸法、例えば直径を有する。例えば、ナノチューブエミッタ上の所望の高さに配置された図示しない穴あきテンプレートを通してマスク材料の薄膜堆積（例えば、スパッタリング、蒸着、無電界メッキ）によりパーティクル107を形成することが可能である。

【0100】引き延ばされたマスクパーティクル107にとっての適切な材料は、Cu、Al、Niのような金属、容易に水または溶剤に溶けるポリマー（例えば、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、アクリルニトリル-ブタジエンスチレンまたはABS）、揮発性ポリマー（例えば、PMMA）または容易に溶解する塩（例えば、NaCl）を含む。パーティクルの堆積の後に、テンプレートが取り除かれて、多層グリッド構造が形成される。

【0101】図9のカソードおよびゲート構造は、マイクロ波増幅器において使用されるとき、必ずしも表面形状が平坦ではない。再形成されたバルクナノチューブ複合物エミッタまたはその上に薄膜アレイエミッタが堆積された湾曲基板を使用することができる。湾曲基板は、

例えば、Siのような材料の場合、エッチングまたは機械的研磨により、または例えばCu、Mo、Nb、W、Fe、Niまたはこれらの合金のような延性金属の場合、可塑性変形により形成される。

【0102】好都合なことに、図9のナノチューブ含有カソードおよび多層グリッド構造は、熱イオン放出カソードの代わりに、TWTにおいて使用される。また、図9のカソード／グリッド構造は、放出された電子を1つのビームに集中させるために、好都合に僅かに湾曲している。

【0103】図9のナノチューブエミッタ構造は、4つの特徴により、カソードから放出される電子の垂直モーメントスピードを低減する。(1)低電圧放出が、ビームの広がりを低減させるために望ましい。エミッタジオメトリが一定に保たれる場合、垂直モーメントスピードは、放出電圧の平方根である。突き出したナノチューブエミッタの使用は、低電圧放出を可能にし、マイクロ波増幅器動作における垂直モーメントを低減する。

(2)電子放出は、グリッド孔面積全体よりも遙かに小さい中心領域部分に制限される。(3)電子ビームは、多層グリッド構造のスタックにより集中させる。(4)湾曲基板は、電子ビームをさらに集中させる。

【0104】フラットパネルフィールドエミッションディスプレイを製造するために本発明のナノチューブ型エミッタを使用することもできる。そのようなフィールドエミッションディスプレイは、例えば、二極型(即ち、カソード-アノード構成)または三極型(即ち、カソード-グリッド-アノード構成)で構成される。望ましくは、グリッド構造が使用される。より望ましくは、前述したように、高密度孔ゲート構造が、ナノチューブエミッタカソードの近くに配置される。

【0105】ディスプレイ用途のために、ディスプレイの各ピクセル中のエミッタ材料(冷陰極)は、とりわけ、放出特性を平均化し、表示品質の均一性を保証するために、複数のエミッタからなることが望ましい。カーボンナノチューブの微細な性質のために、エミッタは多くの放出点を提供する。典型的には10ないし100nmの直径の細管で、50%のナノチューブ密度を仮定した場合、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のピクセル当たり 10^4 個よりも多い放出先端である。

【0106】望ましくは、本発明におけるエミッタ密度は、少なくとも $1/\mu\text{m}^2$ であり、より望ましくは少なくとも $10/\mu\text{m}^2$ である。低印加電圧における効率的な電子放出は、典型的には、近接した(典型的には、約1ミクロンの距離の)加速ゲート電極の存在により達成されるので、複数エミッタの能力を利用するために、所定のエミッタ領域に複数のゲート孔を有することが有用である。放出効率を増大させるために、可能な限り多くのゲート孔を有するファインスケール、マイクロサイズの構造を有することも望ましい。

【0107】図12は、本発明のナノチューブエミッタ構造を使用したフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを示す。このディスプレイは、複数のナノチューブエミッタ112を含むカソード110および真空密閉容器内にエミッタ112から間隔をおいて配置されたアノード114を含む。透明な絶縁基板118上に形成されたアノード導体116が、蛍光体層120と共に提供されて、図示しない支持柱上に取り付けられる。カソードとアノードとの間に、孔あき導電性ゲート層122がエミッタに近接して間隔をおかれて配置される。便利に、ゲート122が、絶縁体層124によりカソード111から間隔をおかれて配置される。

【0108】アノードとエミッタとの間の空間は、気密が保たれ真空引きされており、電圧が電源126により印加される。ナノチューブエミッタ112からの電界放出された電子は、ゲート電極122により加速されて、インジウム、スズ酸化物のような透明導体であるアノード導体層116に向かって移動する。加速された電子が蛍光体層120に当たるとき、ディスプレイイメージが生成される。

【0109】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、単一方向に向けられたかなりの数のナノチューブ端部を好都合に提供する粘着性かつ安定なカーボンナノチューブフィールドエミッタ構造を比較的容易に製造するプロセスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による突き出したナノチューブを有するフィールドエミッタ構造を製造するためのプロセスを示すフローチャート。

【図2】本発明によるナノチューブエミッタ製造プロセスを示す図。

【図3】本発明の別の製造方法を示す概略図。

【図4】本発明によるx-yマトリクス配列されたナノチューブフィールドエミッタを形成するためのフローチャート。

【図5】本発明によるナノチューブアレイエミッタ製造プロセスを示す図。

【図6】本発明により形成されたナノチューブカソードの断面図。

【図7】進行波管構造を示す概略図。

【図8】図7の進行波管の電子銃構造を示す拡大図。

【図9】本発明によるナノチューブカソード表面からの電子ビームを抽出、加速および集中させるために設計された多グリッド構造を示す図。

【図10】本発明による磁性マスクパーティクルスタックを使用する多層グリッド構造の形成を示す図。

【図11】本発明による引き延ばされたマスクパーティクルを使用する多層グリッドの形成を示す図。

【図12】本発明によるフラットパネルフィールドエミ

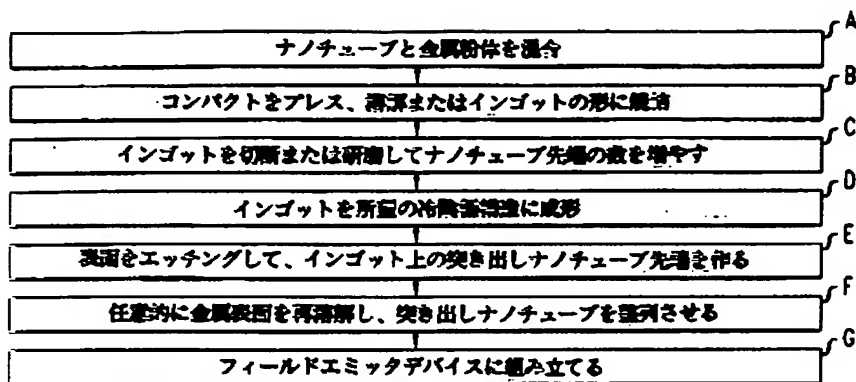
ッションディスプレイを示す概略図。

【符号の説明】

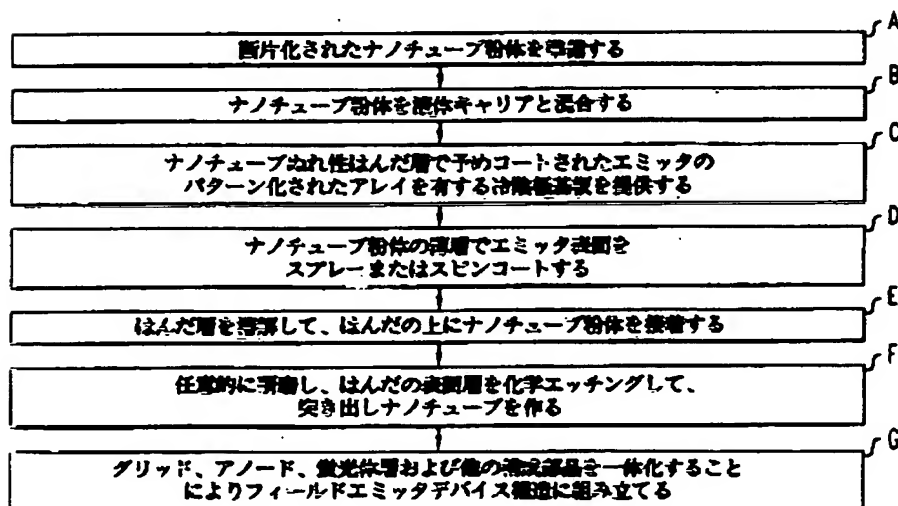
- 10 カーボンナノチューブ
- 12 導電性材料粉体
- 14 プレスされたコンパクト
- 15, 17 切断されたインゴット
- 16 突き出しナノチューブ
- 18 ガス案内チェンバ
- 20 ガス
- 30 ナノチューブ集合

- 32 るつぼ
- 34 金属ブロック
- 38, 39 切断されたインゴット
- 40 突き出しナノチューブ
- 50 ナノチューブ
- 52 液体キャリア
- 54 基板
- 56 ナノチューブぬれ性はんた
- 58 スラリ
- 60 突き出しナノチューブ

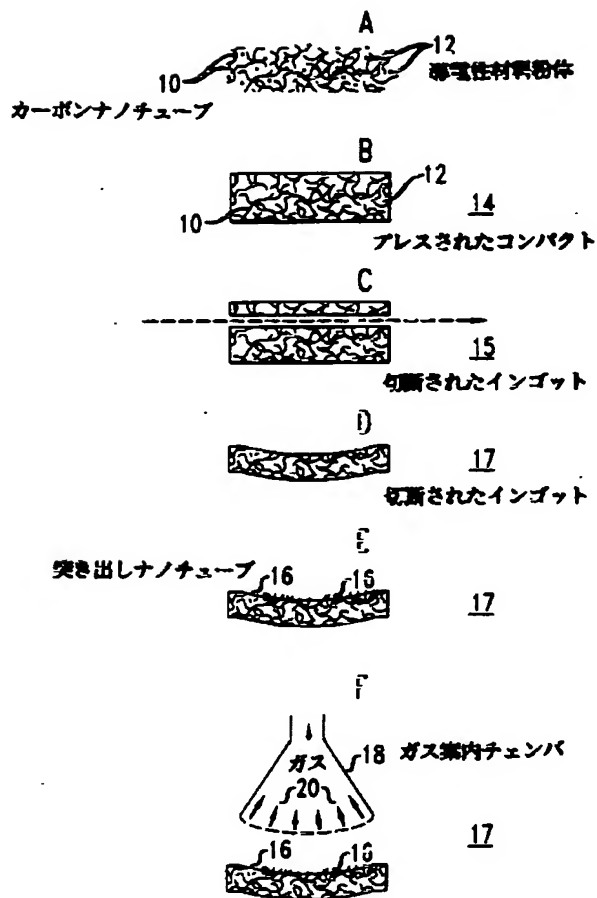
【図1】



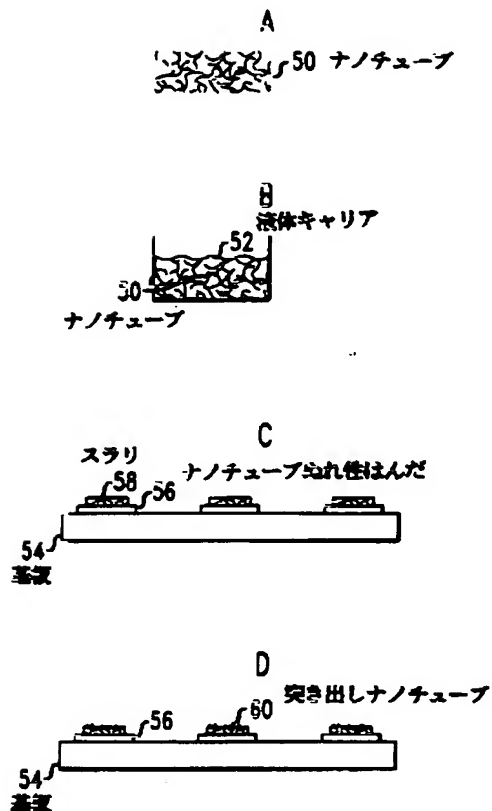
【図4】



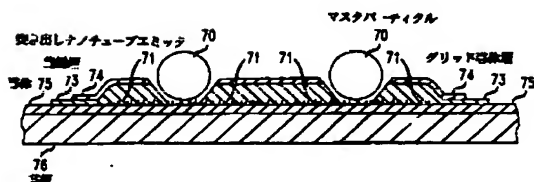
【図2】



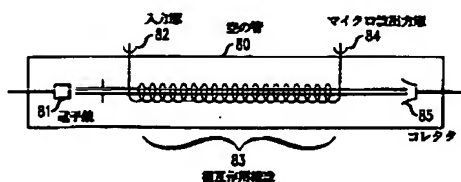
【図5】



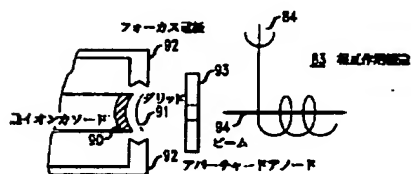
【図6】



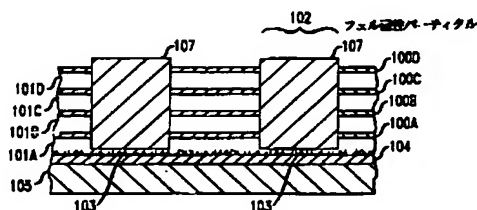
【図7】



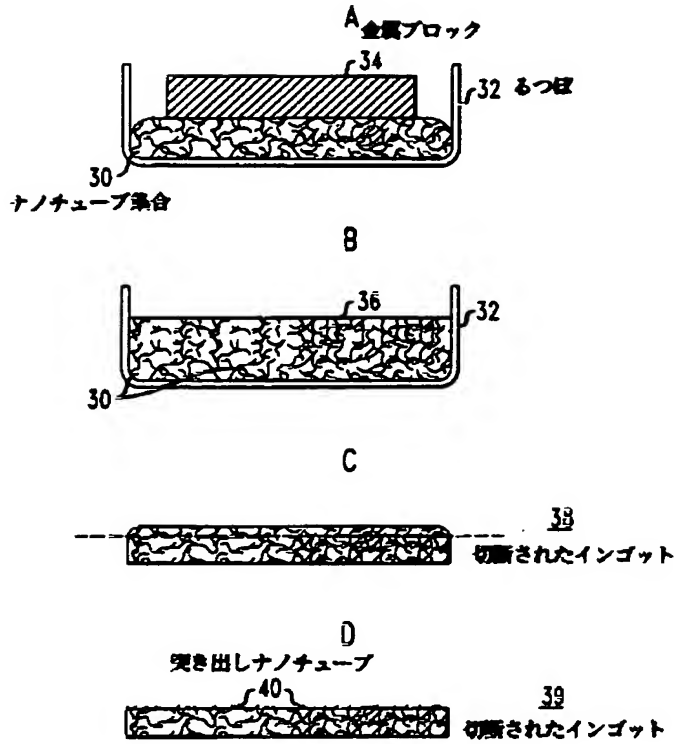
【図8】



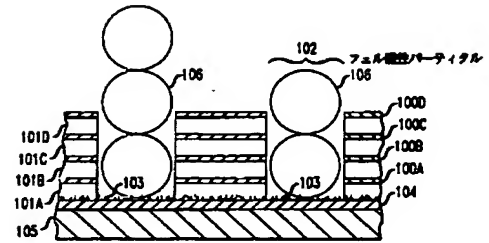
【図11】



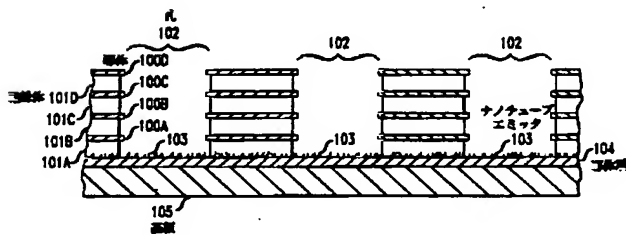
【図3】



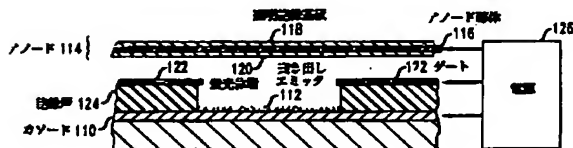
【図10】



【図9】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 J 29/04		H 0 1 J 29/04	
31/12		31/12	C
(71) 出願人 596077259		(72) 発明者	グレゴリー ピーター コチャンスキー
600 Mountain Avenue,			アメリカ合衆国、08812 ニュージャージー
Murray Hill, New Je			ー、デュンエレン、サード ストリート
rsey 07974-0636 U. S. A.			324
(72) 発明者 サンゴー ジン		(72) 発明者	ウェイ ツー
アメリカ合衆国、07946 ニュージャージー			アメリカ合衆国、07059 ニュージャージー
ー、ミリントン、スカイライン ドライブ			ー、ワーレン、シェアーマン テラス 4
145			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.